

# DEODORANT FIBER AND ITS PRODUCTION

**Publication number:** JP4185764

**Publication date:** 1992-07-02

**Inventor:** TANAKA KOJI; MUTA KAZUTOSHI

**Applicant:** TOYO BOSEKI

**Classification:**

**- International:** *D06M11/00; D01F6/38; D06M11/38; D06M11/56; D06M13/02; D06M13/322; D06M13/325; D06M13/338; D06M23/00; D06M101/00; D06M101/16; D06M101/18; D06M101/22; D06M101/28; D06M11/00; D01F6/28; D06M13/00; D06M23/00; (IPC1-7): D01F6/38; D06M11/38; D06M11/56; D06M13/338; D06M23/00; D06M101/28*

**- european:**

**Application number:** JP19900312560 19901117

**Priority number(s):** JP19900312560 19901117

**Report a data error here**

## Abstract of JP4185764

**PURPOSE:** To obtain a flame-retardant deodorant fiber having a tensile strength and LOI higher than respective specific levels by introducing a specific amount of copper-ion crosslinked carboxyl group into a residual nitrile group of a crosslinked acrylic fiber having a specific ratio of nitrogen content increment and introducing an amide group into the remaining part of the nitrile group.

**CONSTITUTION:** The objective fiber having a tensile strength of  $\geq 1$ g/d and a limiting oxygen index of  $\geq 30$  can be produced by hydrolyzing an acrylic fiber crosslinked with hydrazine to adjust a nitrogen content increase to 1.0-8.0wt.%, introducing 0.5-4.5mmol/g of carboxyl group crosslinked with copper ion into a part of the residual nitrile group and introducing an amide group into the remaining part of the nitrile group.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-185764

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月2日

D 06 M 11/56  
D 01 F 6/38  
D 06 M 11/38  
13/338  
// D 06 M 23/00  
D 06 M 101:28

9048-3B D 06 M 21/00 B  
9048-3B 13/36  
9048-3B 11/04 G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 消臭性繊維及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-312560

⑰ 出 願 平2(1990)11月17日

⑱ 発 明 者 田 中 孝 二 岡山県岡山市益野町432-9  
⑲ 発 明 者 牟 田 和 利 岡山県岡山市金岡東町3-3-1  
⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

消臭性繊維及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0~8.0重量%である架橋アクリル系繊維であって、残存ニトリル基の一部には銅イオンによりイオン架橋された0.5~4.5mmol/gのカルボキシル基が、残部にはアミド基が導入されており、1g/d以上の引張強度及び30以上の限界酸素指数を有する難燃性消臭性繊維。

2. アクリル系繊維にヒドラジン処理により架橋結合を導入して窒素含有量の増加を1.0~8.0重量%の範囲内に調整し、加水分解反応により残存しているニトリル基量の0.5~4.5mmol/gにカルボキシル基を、残部にアミド基を導入し、次いで0.5~4.5meq/gの銅イオンによりイオン架橋を形成させることを特徴とする難燃性を有する消臭性繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高度の難燃性を有し、カードがけ等の加工に耐える実用性能を備えた消臭性繊維およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来より、消臭性繊維を得るための多くの方法が提案されており、その1方法として消臭性能を有する物質、例えば金属フタロシアニン誘導体、硫酸第1鉄/レ-アスコルビン酸、フラボノイド等植物抽出物質を繊維表面に付着固定させる方法があるが、この方法では一般に耐久性、風合変化、可燃性など種々の欠点がある。

また、他の方法として、特開昭63-214261に示されているようにカルボキシル基を有するアクリロニトリル系繊維に遷移金属を作用させた繊維が提案されているが、消臭性で難燃性ではあるものの燃焼時に有毒ガスの発生を伴う欠点がある。

## 特開平4-185764 (2)

また、他の方法として、アクリル系繊維、ビッチ系繊維を炭化した活性炭繊維があるが高価である。一方、難燃性繊維については、例えばリン化合物、ハロゲン化合物などの難燃剤を繊維表面に付着固定させる後加工法やハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン単量体を共重合させた重合体を用いて繊維を形成させる方法があるが、前者については一般に耐久性、風合変化、難燃剤自体及び燃焼時の毒性などの欠点があり、また後者については、高度難燃性を得るためにはハロゲン単量体を多量に共重合させる必要があり、その結果として燃焼時の有毒ガスの発生を伴う本質的欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上述した耐久性、燃焼時の有毒ガスの発生がなく、高度な難燃性を有し、さらにカードがけ等の加工に耐える実用性能を備えた消臭性繊維を提案することである。

含有モノマー及びその塩；(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有モノマー及びその塩；アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーが挙げられる。

アクリル系繊維に、ヒドラジン架橋を導入する方法としては、窒素含有量の増加が1.0~8.0重量%に調整しうる手段である限り採用出来るが、温度6~80℃、湿度50~120℃で1~5時間処理する手段が工業的に好ましい。ここで、窒素含有量の増加とは原料アクリル繊維の窒素含有量とヒドラジン架橋アクリル繊維の窒素含有量との差をいう。

なお、窒素含有量の増加が上記下限に満たない場合には、最終的に実用上満足し得る物性の繊維が得られず、また上限を越えると高度難燃性と消臭性を兼ね備えた繊維が製造出来ない。ここに使用するヒドラジンとしては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン等が例示される。

また、加水分解反応により、ヒドラジン架橋さ

(課題を解決するための手段)

上述した本発明の目的は、ヒドラジン架橋による窒素含有量の増加が1.0~8.0重量%である架橋アクリル系繊維であって、残存ニトリル基の一部には銅イオンによりイオン架橋された0.5~4.5mmol/gのカルボキシル基が、残部にはアミド基が導入されており、1g/d以上の引張強度及び30以上の限界酸素指数を有する難燃性消臭性繊維、及び第2請求項記載の製造方法により達成される。

出発アクリル系繊維はアクリロニトリル(以下、ANという)を40重量%以上、好ましくは50重量%以上含有するAN系重合体により形成された繊維であり、短繊維、トフ、糸、編織物、不織布等いずれの形態のものでもよく、また、製造工程中途品、廢繊維などでも構わない。AN系重合体は、AN単独重合体、ANと他のモノマーとの共重合体のいずれでも良く、他のモノマーとしては、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン；(メタ)アクリル酸エステル；メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸

れずに残存しているニトリル基を実質的に消失させ、0.5~4.5mmol/g、好ましくは1.0~3.5mmol/gのカルボキシル基と残部にアミド基を導入する方法としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或は硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸の水溶液を含浸、または該水溶液中に原料繊維を浸漬した状態で加熱処理する手段が挙げられる。なお、前記架橋結合の導入と同時に加水分解反応を行うことも出来る。

なお、カルボキシル基が上記下限に満たない場合には最終的に高度な難燃性と消臭性能を兼ね備えた繊維を製造することが出来ず、上限を越えると実用上満足しうる物性の繊維が得られない。

イオン架橋法としては硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、水酸化銅等の無機塩、酢酸銅等の有機塩の1~20重量%水溶液で10~100℃の温度で処理することが望ましい。なお、銅イオンの導入量としては本発明の目的達成上0.5~4.5meq/g、好ましくは1.0~3.5meq/gの範囲内が望ましい。

このようにして、引張強度が1g/d以上、好ま

## 特開平4-185764(3)

しくは  $1.5\text{g/d}$  以上、限界酸素指数 (LOI) が 30 以上、好ましくは 32 以上で悪臭物質の吸収性能に優れ、且つ燃焼時に有毒ガスの発生しない難燃性を有する消臭性繊維を提供することが出来る。

なお、アクリル系繊維を、ポンプ循環系を備えた容器内に充填し、上記架橋結合の導入、加水分解反応、及び銅イオン架橋の形成の各反応を逐次行なう手段が、装置上、安全性、均一反応性等の諸点から望ましい。かかる装置 (ポンプ循環系を備えた容器) の代表例としては、オーバーマイヤ染色機が挙げられる。

また、実用上問題のない繊維物性を維持し、所定量のカルボキシル基、銅イオン架橋を導入し、高度の難燃性と消臭性を兼ね備えた繊維を提供するためには、特に下記特性を備えた出発アクリル系繊維を採用することが望ましい。

即ち、繊維を形成する AN 系重合体分子が十分に配向しておりコンゴレッド (以下 CR という) 二色性比が 0.4 以上、更に好ましくは 0.5 以上のアクリル系繊維を選択することが望ましい。な

お、CR 二色性比は、高分子化学 23 (252) 193 (1966) 記載の方法に従って求められるものである。

なお、かかるアクリル系繊維の製造手段に限定はなく、上記 CR 二色性比が満たされる限り、適宜公知の手段を用いることができるが、中でも全延伸倍率を 6 倍以上、好ましくは 8 倍以上とし、かつ工程収縮率を 30% 以下、好ましくは 20% 以下とする手段の採用により工業的有利に所望のアクリル系繊維を作製することができる。

更に、出発アクリル系繊維として、延伸後熱処理前の繊維 (AN 系重合体の紡糸原液を、常法に従って紡糸し、延伸配向され、乾燥緻密化、湿熱緩和処理等の熱処理の施されていない繊維、中でも湿式又は乾/湿式紡糸、延伸後の水膨潤ゲル状繊維: 水膨潤度 30~150%) を使用することにより、反応液中への繊維の分散性、繊維中への反応液の浸透性などが改善され、以て架橋結合の導入や加水分解反応が均一かつ速やかに行われるので望ましい。言うまでもないが、水膨潤度とは乾燥

繊維重量規準で表した、含有又は付着水分量の百分率である。

## (作用)

本発明に係る消臭性繊維並びに該製造方法が、難燃性を有しつつ消臭性能を兼ね備える理由は、十分に解明するに至っていないが、概ね次のように考えられる。

即ち、AN 系重合体から出発しているが、シアン発生の原因となり得るニトリル基が実質的に消失していること及び、ヒドラジン架橋及び銅イオン架橋の両架橋により難燃性能が付与されている。また前記の銅のからんだ両架橋構造の存在が消臭機能を付与したものであろう。また該発明繊維の加工性能を支えているのは、CR 二色性比にみられる配向構造に由来するところが大きいであろう。

## (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

なお、残存ニトリル基量 ( $\text{mmol/g}$ )、カルボキシル基量 ( $\text{mmol/g}$ )、銅イオン導入量 ( $\text{meq/g}$ )、LOI (限界酸素指数) 及び消臭機能は以下の方法により求めた。

(1) 残存ニトリル基量 ( $\text{mmol/g}$ )

AN/アクリル酸メチル (MA) の比が、100/0、80/20、50/50、30/70、10/90、のポリマーの IR スペクトルから、ニトリル基の吸収ピークにおける吸光度を算出して検量線を作り、これに基づき、供試繊維の IR スペクトルから架橋結合導入後に残存しているニトリル基量を算出した。

(2) カルボキシル基量 ( $\text{mmol/g}$ )

十分乾燥した供試繊維約 1g を精秤し (Xg)、これに 200ml の水を加えた後、50℃ に加温しながら 1N 塩酸水溶液を添加して pH 2 にし、次いで 0.1N 苛性ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費

特開平4-185764(4)

された可性ソーダ水溶液消費量(Y cc)を求めた。  
以上の測定結果から、次式によって算出した。

$$(\text{カルボキシル基量}) = \frac{0.1 Y}{X}$$

尚、多価カチオンが含まれる場合は、常法によりこれらのカチオンの量を求め、上式を補正する必要がある。

(3) 銅イオン導入量(meq/g)

元素分析により求めた。

(4) L O I

J I S - K 7 2 0 1 の最低酸素指数の測定法に従って行なった。

(5) 消臭性能

繊維1gを所定の、温度ならびに悪臭ガスの入った500mlバイアル瓶に入れ、1時間経過後のガス濃度をガスクロマトグラフで測定した。評価したガス及びその初濃度はアンモニア(NH<sub>3</sub>): 600ppm、硫化水素(H<sub>2</sub>S): 600ppm、メチルメルカプタン: 100ppm、である。

(6) 燃焼ガス分析

J I S - K 7 1 1 7 法により燃焼し、J I S - K 0 1 0 9 によりシアン化水素を測定した。

実施例 1

A N 90%及びアクリル酸メチル(以下、MAという)10%からなるAN系重合体(30℃ジメチルホルムアミド中での粘度[η]: 1.2)10部を48%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、常法に従って紡糸、延伸(全延伸倍率: 10倍)した後、乾球/湿球=120℃/60℃の雰囲気下で乾燥(工程収縮率14%)して単繊維線径1.50の原料繊維I(CR二色性比0.58)を得た。

原料繊維Iを、表1に示した条件でヒドラジン処理及びNaOH水溶液で処理したのち脱水し、これを5%硫酸銅水溶液中に80℃で60分間浸漬した。その後水洗、乾燥を行ない繊維1~6を得た。得られた繊維の特性値を試験し、表1、2に示した。

本発明例の繊維1~3は、燃焼時に有毒ガスを発生しない高度に難燃性に優れた消臭性能を有する

ことが判る。これに対してヒドラジン処理による窒素増加量の少ない比較例4は消臭性を有するものの引張強度0.6g/dと低く、脆い繊維でカード掛け等の加工に耐える物性を有するものではなかった。窒素増加量が少なく、しかし加水分解によるカルボキシル基の導入が2mmol/gの比較例5は引張強度は1.2g/dで、難燃性を有するものの燃焼時にシアン化水素ガスを発生するものであった。窒素増加量の多い比較例6はカルボキシル基導入量が低くなるため、消臭効果が低く、実用性がないことが判る。

以下余白

表 1

例	繊維No.	ヒドラジン処理 %    °C    Hr	NaOH処理 %    °C    Hr	窒素 増加量 (%)	カルボキシル 基量 (mmol/g)	残存 シアン 素 (%)	結合有素 (mmol/g)	消臭性 (LOI)	引張 強度 (g/d)	燃焼 発生 有毒
本発明例	1	8.4 102 6	5 90 2	1.5	4.5	なし	4.0	35	1.0	なし
"	2	22.4 105 3	5 90 2	4.2	2.5	なし	2.3	32	1.7	なし
"	3	32 109 3	10 90 3	7.2	1.0	なし	1.0	31	1.8	なし
比較例	4	6.4 102 5	10 90 2	0.5	6.0	なし	1.8	30	0.8	なし
"	5	" " "	5 90 1	0.5	2.0	あり	1.8	30	1.2	あり
"	6	32 109 10	5 90 2	9.0	0.2	なし	0.2	28	2.0	なし

表 2

例	繊維No.	結合有素 (mmol/g)	60分後のガス濃度(ppm)			
			NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCN	HCN
本発明例	1	4.0	50以下	0.2以下	7	7
"	2	2.3	"	"	8	8
"	3	1.0	"	33	38	38
"	4	1.8	"	28	31	31
比較例	6	0.2	400	184	150	150

## 特開平4-185764(5)

## 実施例 2

MAにかえて塩化ビニリデンを使用する以外は実施例1と同様にして原料繊維II(CR二色性比0.55)を得、これを実施例1の繊維No. 2と同様に処理した。

得られた繊維は、堅牢増加分3.8%、カルボキシル基導入量 $3.0\text{meq/g}$ で-CN基の残存は認められず、銅導入量は $2.7\text{meq/g}$ で引張強度 $1.6\text{g/d}$ 、 $\text{SHO132}$ で燃焼時のシアニ化水素の発生はなく、消臭効果はアンモニア50ppm以下、硫化水素0.2ppm以下、メチルメルカプタン8ppmであり、耐燃性並びに消臭性を兼ね備えていた。

## (発明の効果)

本発明の出現により、実用上問題のない繊維物性を維持し、かつ水膨潤度も一定水準以下に抑えられており、しかも燃焼時に有毒ガスを発生しない高度の耐燃性を兼ね備えた消臭性繊維を工業的に製造する手段を提供し得た点が本発明の特筆すべき効果である。

このようにして得られた消臭性繊維は、任意の使用形態で消臭性が求められる用途分野において広く用いられる。

特許出願人 東洋紡織株式会社